

539 052

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/055146 A1

- (51)国際特許分類⁷: C11D 3/20, 3/30 (74)代理人: 古谷聰, 外(FURUYA,Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
- (21)国際出願番号: PCT/JP2003/015729 (81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22)国際出願日: 2003年12月9日 (09.12.2003) (84)指定国(広域): ARIPO特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:
特願2002-363672
2002年12月16日 (16.12.2002) JP
- (71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 田中篤史 (TANAKA,Atsushi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 貴島悟 (KIJIMA,Satoru) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 久保誠 (KUBO,Makoto) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

A1

(54) Title: DETERGENT COMPOSITIONS

WO 2004/055146

(54)発明の名称: 洗浄剤組成物

(57) Abstract: The invention provides a soil-releasing agent and detergent compositions containing the same. The invention relates to a crosslinked compound obtained by reacting a compound having 2 to 32 hydroxyl groups (such as triethanolamine) with a compound having at least two hydroxyl-reactive functional groups (such as (poly)ethylene glycol diglycidyl ether); a soil-releasing agent consisting of the crosslinked compound; and detergent compositions containing the soil-releasing agent.

(57)要約: 本発明は、汚れ放出剤及びそれを配合した洗浄剤組成物を提供する。本発明は、トリエタノールアミン等の水酸基を2~32個有する化合物と、(ポリ)エチレングリコールジグリシルエーテル等の水酸基と反応する官能基を少なくとも2個有する化合物とを反応させて得られる架橋体、及びこの架橋体からなる汚れ放出剤、並びにこの汚れ放出剤を含有する洗浄剤組成物である。

明細書

洗浄剤組成物

技術分野

本発明は架橋体を含有する洗浄剤組成物に関する。

従来の技術

繊維の洗濯時に汚れ成分が繊維から放出され易くなるように、繊維に基剤を吸着させておくことが行われている。洗濯時に汚れ成分が繊維から放出され易くなれば、通常の洗浄方法に比べて極めて優れた洗浄効果をもたらすことができる。この様な効果は汚れ放出効果（ソイルリリース効果）といわれ、またこのような効果を発現する基剤は汚れ放出剤と一般には呼ばれている。

汚れ放出剤に関しては、幾つかの知見が得られており、例えば特表2001-502735号公報には、少なくとも3個のNH基を含有する化合物を、NH基と反応する少なくとも2官能価架橋剤で架橋して得られる架橋窒素含有化合物からなる汚れ放出剤が、また、特表平11-508319号公報には変性ポリアミン化合物からなる汚れ放出剤が開示されている。しかしながら、これらの汚れ放出剤は、親水性の木綿繊維に対しては優れた効果を示すが、ポリエステル等の疎水性の合成繊維に対しては十分な効果を得ることができない。

一方、ポリエステル混紡布等の疎水性の合成繊維に対する汚れ放出剤としては、テレフタレートを主体とする化合物が効果的である事が知られている（米国特許

第 3 4 1 6 9 5 2 号明細書、米国特許第 3 5 5 7 0 3 9 号明細書、米国特許第 4 7 9 5 5 8 4 号明細書等）。しかしながら、これらの汚れ放出剤は、比較的親水性の木綿繊維に対しては充分な効果は発現されない。

US-B 6 083 898 はポリエチレンイミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの架橋体を開示している。 US-B 6 071871 はポリエチレンイミンとポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの架橋体のポリオキシアルキレン付加物、4級化物、ペタイン化合物を開示している。

このように、従来では、木綿等の親水性繊維と、ポリエステル等の疎水性繊維の双方いずれにも効果を発現することのできる汚れ放出剤は見出されていなかった。

本発明の開示

本発明は、水酸基を 2 ~ 3 2 個有する化合物（以下（a）成分という）と、水酸基と反応する官能基を少なくとも 2 個有する化合物（以下（b）成分という）とを反応させて得られる架橋体、この架橋体の汚れ放出剤としての利用及びこの架橋体からなる汚れ放出剤、並びにこの汚れ放出剤を含有する洗浄剤組成物を提供する。

本発明は、水酸基を 2 ~ 3 2 個有する化合物（以下（a）成分という）と、水酸基と反応する官能基を少なくとも 2 個有する化合物（以下（b）成分という）とを反応させて得られる架橋体と洗浄剤を含む洗浄剤組成物も提供する。

本発明は上記架橋体により洗浄対象物より汚れを放出させる方法も提供する。例えば上記架橋体により衣類の汚れを放出する方法を提供する。上記架橋体の汚れ放出剤としての用途も提供する。

発明の詳細な説明

本発明は、木綿等の親水性繊維と、ポリエステル等の疎水性繊維の双方いずれにも効果のある汚れ放出剤及びそれを配合した洗浄剤組成物に関する。

[架橋体]

本発明の架橋体を構成する(a)成分は、水酸基を2~32個有する化合物であり、水酸基を2~10個有する化合物が好ましい。

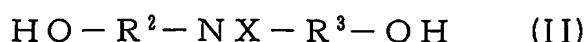
(a)成分は次の化合物より選ばれることが好ましい。

式(I)



(式中、R'は炭素数2~3のアルキレン基、mは1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~5の数を示す。)で表される化合物。

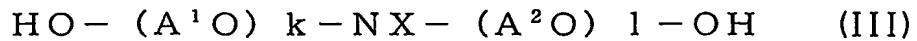
式(II)



[式中、R²及びR³はそれぞれ独立に炭素数2~3のアルキレン基を示し、Xは水素原子又は式-R⁴-OH (R⁴は炭素数2~3のアルキレン基)で表される基

を示す。またR²、R³およびR⁴は繰り返したオキシエチレン基および／またはオキシプロピレン基を含んでもよい]で表される化合物。

例えば、式(I I)には下記式(I I I)で表される化合物も含まれる。



A¹、A²はそれぞれ独立に炭素数2～3のアルキレン基を示し、Xは水素原子または-(A³O)_j-OH(A³は炭素数2～3のアルキレン基)、j、k、lはそれぞれ独立に1～10、好ましくは1～5、より好ましくは1～2である。

グリセリン。

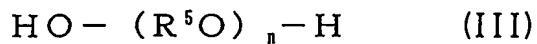
重合度1～30のポリグリセリン。

ソルビトール。

式(II)において、R²及びR³が炭素数2～3のアルキレン基で、Xが式-R⁴-OH(R⁴は炭素数2～3のアルキレン基)で表される基である化合物、グリセリン、重合度が好ましくは1～10、より好ましくは1～5、更に好ましくは1～2であるのポリグリセリン又はソルビトールが特に好ましく、トリエタノールアミンが最も好ましい。

(b) 成分は、水酸基と反応する官能基を少なくとも2個、好ましくは2～3個有する化合物であり、多価アルコールのポリグリシジルエーテルが更に好ましい。

多価アルコールとしては、式(III)



(式中、 R^5 は炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基を示し、 n は 1 ~ 30 、好ましくは 1 ~ 25 、より好ましくは 1 ~ 20 、更に好ましくは 1 ~ 15 の数を示す。) で表される化合物、グリセリン、重合度 1 ~ 30 のポリグリセリン又はソルビトール等が挙げられ、式(III)中、 R^5 がエチレン基で、 n が 1 ~ 30 、好ましくは 1 ~ 20 であるエチレングリコール又はポリエチレングリコール（以下（ポリ）エチレングリコールという）、グリセリン、重合度 2 ~ 10 のポリグリセリンあるいはソルビトールが好ましく、（ポリ）エチレングリコールが更に好ましい。

(b) 成分として特に好ましいものは、（ポリ）エチレングリコールジグリシルエーテルである。

(a) 成分と (b) 成分とは、低級 3 級アミン、例えばジメチルオクチルアミン等を触媒として用いて、 0 ~ 200 °C 、好ましくは 30 ~ 120 °C の温度範囲で、 (a) 成分中に (b) 成分を滴下するか、一括に仕込むことにより、容易に製造することができる。この場合、反応が進行するに従い、系内の粘度が著しく上昇するが、水やその他の非極性溶媒、極性溶媒によって、溶解あるいは希釈分散させることにより取り扱いを容易にできる。（a）成分と（b）成分との反応モル比 [(a) / (b)] は、 1 / 0. 1 ~ 1 / 1 が好ましく、 1 / 0. 2 ~ 1 / 1 が更に好ましく、 1 / 0. 4 ~ 1 / 0. 8 が特に好ましい。

本発明の架橋体の粘度は、 10 質量 % 水溶液で 5 ~ 10, 000 mPa · s が好ましく、 7 ~ 2, 000 mPa · s が更に好ましい。ここでの粘度は、 B 型粘度計（東機産業（株）製）を用いて室温（ 25 °C ）で測定した値である。

[汚れ放出剤]

本発明の汚れ放出剤は、布類の洗濯時に汚れの洗浄を行うと同時に衣類に吸着

され、汚れ放出効果を付与するものである。例えば、木綿繊維やポリエステル繊維の布を洗浄する際に、本発明の架橋体からなる汚れ放出剤を洗浄剤等に加えて通常の洗浄を行うことによって、繊維表面に汚れ放出剤が吸着し、汚れ放出効果を付与することができる。即ち、布類を洗濯機中又は手洗いによって約3分～2時間程浸漬又は洗浄し、水で充分すすいだ後、脱水乾燥させるという通常の洗浄サイクルを繰り返すことによって汚れ放出効果が布に付与され、高い洗浄効果が発現される。好ましい浸漬又は洗浄時間は5分以上1時間以内であり、より好ましくは8分以上20分以内である。また洗浄回数が多くなる程より優れた汚れ放出効果が得られる。

本発明の汚れ放出剤は、洗浄剤に適用されるのみではなく、柔軟剤等の繊維処理剤や、漂白剤にも適用され、必要に応じて配合することによって、汚れ放出効果を付与することができる。

[洗浄剤組成物]

本発明の洗浄剤組成物は、上記のような本発明の汚れ放出剤を含有する。本発明の組成物中の汚れ放出剤の含有量は、0.01～50質量%が好ましく、0.05～20質量%が更に好ましく、1.0～10質量%が特に好ましい。

本発明の洗浄剤組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤が挙げられる。界面活性剤を本発明の汚れ放出剤と併用すると、汚れ放出効果が増幅される。

本発明に用いられる非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのアルキル基の

炭素数は10～20、更に12～18、特に12～14が好ましく、エチレンオキサイドの平均付加モル数は4～16、更に4～14、特に5～12が好ましい。陰イオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテル硫酸エステル塩、アルカンスルホン酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩又はエステル塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤等が挙げられ、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキル又はアルケニル硫酸エステル塩が好ましく、アルキルベンゼンズルホン酸塩が特に好ましい。陰イオン性界面活性剤の対イオンとしては、アルカリ金属、アンモニウム、アルカノールアミン等が挙げられる。両性界面活性剤としてはアルキルジメチルアミノ酢酸ベタインや脂肪酸アミドプロピルベタイン等が挙げられる。陽イオン性界面活性剤としては第4級アンモニウム塩等が挙げられる。また、陰イオン性界面活性剤及び／又は非イオン性界面活性剤と両性界面活性剤及び／又は陽イオン性界面活性剤を併用することも出来る。

本発明の洗浄剤組成物中の界面活性剤の含有量は、洗浄力の点で、0.1～40質量%が好ましく、5～35質量%が更に好ましく、10～30質量%が特に好ましい。

本発明の洗浄剤組成物は、更にポリカルボン酸系高分子化合物を含有することが好ましい。ポリカルボン酸系高分子化合物としては、ポリアクリル酸やアクリル酸とマレイン酸の共重合体、又はこれらの塩等が挙げられ、一般にはカルシウム捕捉剤や分散剤として洗浄剤に使用されるものである。また、ポリサッカライ

ドにカルボン酸が付加したものや、グリオキシル酸の重合体等も用いることができる。ポリカルボン酸系高分子化合物の平均分子量は、8,000～100,000が好ましく、10,000～70,000が更に好ましい。

ポリカルボン酸系高分子化合物は、本発明の架橋体と併用することによって、洗浄液中での分散性を促進し、纖維に対して汚れ放出剤が効率良く吸着するのを補助する作用を示す。本発明の洗浄剤組成物中のポリカルボン酸系高分子化合物の含有量は、洗浄力の点で、0.01～50質量%が好ましく、0.05～20質量%が更に好ましく、1.0～10質量%が特に好ましい。

本発明の洗浄剤組成物は、他にゼオライト（結晶性アルミノ珪酸塩）、キレート剤等のポリカルボン酸系高分子化合物以外の2価金属イオン捕捉剤、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム等のアルカリ剤成分、プロテアーゼ、アミラーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、ペクチナーゼ等の酵素成分、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム等の漂白剤、珪酸マグネシウム等の過酸化物の安定化剤、ポリビニルピロリドン等の再汚染防止剤、亜硫酸塩、螢光染料、色素、ケーキング防止剤、可溶化剤、香料等を必要に応じて配合することができる。

実施例

例中の%は、特記しない限り質量%である。尚、例中のオキシラン価は以下の方法で測定し、粘度はB型粘度計（東機産業（株）製）を用いて室温（25℃）で測定した。

<オキシラン価の測定法>

試料 1 g を塩酸でクロルヒドリン化したとき、消費される塩酸の量を水酸化カリウムのmg数で表したものであり、試料と塩酸を120～130℃で30分反応させた後、フェノールフタレインを指示薬に用いて水酸化カリウムで滴定して求める。

製造例 1

攪拌羽根、温度計、冷却器を備えた1000ml平底セパラブルフラスコに、トリエタノールアミン(MW149) 100gとトリエタノールアミンに対して2モル%のジメチルオクチルアミンを仕込み、50℃に昇温した。ついで、エチレングリコールジグリシジルエーテル(MW174) 70gを温度が50℃に保てるように滴下した。この際、トリエタノールアミンに対するエチレングリコールジグリシジルエーテルのモル比は0.6であった。滴下終了後、反応物の粘度が上昇し攪拌が困難になるまで反応を行った。この時のオキシラン価は、3以下を示した。その後、イオン交換水を添加し、ホモミキサーを使用して10%まで希釈した。得られた架橋体は、水溶性を示し、この時のオキシラン価は1以下を示し、エポキシ基はほぼ消失していた。得られた架橋体水溶液の粘度は、7.8mPa·sであった。

製造例 2

製造例1と同様の反応容器に、トリエタノールアミン100gとトリエタノールアミンに対して2モル%のジメチルオクチルアミンを仕込み、50℃に昇温した。ついで、エチレングリコールジグリシジルエーテル82gを温度が50℃に保てるように滴下した。この際、トリエタノールアミンに対するエチレングリコ

ールジグリシジルエーテルのモル比は 0.7 であった。滴下終了後、反応物の粘度が上昇し、攪拌が困難になるまで反応を行った。その後、イオン交換水を加えながら、ホモミキサーを使用して、分散させながら 10 %まで希釀した。得られた架橋体は、安定な分散液を示し、この時のオキシラン価は 1 以下を示し、エポキシ基はほぼ消失していた。得られた架橋体分散液の粘度は、27.1 mPa · s であった。

製造例 3

製造例 1 と同様の反応容器に、トリエタノールアミン 100 g とトリエタノールアミンに対して 2 モル% のジメチルオクチルアミンを仕込み、90 °C に昇温した。ついで、エチレングリコールジグリシジルエーテル 82 g を温度が 90 °C に保てるように滴下した。この際、トリエタノールアミンに対するエチレングリコールジグリシジルエーテルのモル比は 0.7 であった。滴下終了後、4 時間反応を行った。この時のオキシラン価は 3 以下を示した。その後、イオン交換水を添加し、ホモミキサーを使用して 10 %まで希釀した。得られた架橋体は、水溶性であり、この時のオキシラン価は 1 以下を示し、エポキシ基はほぼ消失していた。得られた架橋体水溶液の粘度は、5.1 mPa · s であった。

製造例 4

製造例 1 と同様の反応容器に、トリエタノールアミン 50 g とトリエタノールアミンに対して 2 モル% のジメチルオクチルアミンを仕込み、50 °C に昇温した。ついで、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (MW 526、ALDRICH 社製) 106 g を温度が 50 °C に保てるように滴下した。この際、トリエタノールアミンに対するポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのモル比は 0.

6 であった。滴下終了後、反応物の粘度が上昇し、攪拌が困難になるまで反応を行った。その後、イオン交換水を添加し、ホモミキサーを使用して 5 %まで希釈した。得られた架橋体は、水溶性であり、この時のオキシラン価は 1 以下を示し、エポキシ基はほぼ消失していた。得られた架橋体水溶液の粘度は、 $1.98 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

製造例 5

製造例 1 と同様の反応容器に、グリセリン 50 g とグリセリンに対して 2 モル% のジメチルオクチルアミンを仕込み、90 °C に昇温した。ついで、エチレングリコールジグリシジルエーテル 82 g を温度が 90 °C に保てるように滴下した。この際、グリセリンに対するエチレングリコールジグリシジルエーテルのモル比は 0.7 であった。滴下終了後、反応を 10 時間行った。この時のオキシラン価は、3 以下を示した。その後、イオン交換水を添加し、ホモミキサーを使用して 10 %まで希釈した。得られた架橋体は、水溶性であり、この時のオキシラン価は 1 以下を示し、エポキシ基はほぼ消失していた。得られた架橋体水溶液の粘度は、 $5.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

製造例 6

製造例 1 と同様の反応容器にトリエタノールアミン 50 g とトリエタノールアミンに対して 2 モル% のジメチルオクチルアミンを仕込み、70 °C に昇温した。ついで、ソルビトールポリグリシジルエーテルを温度が 70 °C に保てるように滴下した。この際、トリエタノールアミンに対するソルビトールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成（株）製）のモル比は、0.1 であった。滴下終了後、反応を 3 時間行った。その後、イオン交換水を添加し、ホモミキサーを使用して 10 %

まで希釈した。得られた架橋体は、水溶性であり、この時のオキシラン価は1以下を示し、エポキシ基はほぼ消失していた。得られた架橋体水溶液の粘度は、6.4 mPa・sであった。

実施例 1

製造例1～6で得られた架橋体を用い、表1に示す組成の洗浄剤組成物を調製した。この洗浄剤組成物について、下記方法で皮脂汚れに対する洗浄性を評価した。結果を表1に示す。

<洗浄性評価法>

(1) 木綿繊維布及びポリエステル繊維布の繰り返し洗浄及び汚染布の作成
表1に示す各洗浄剤組成物を4°D H硬水に溶解し、0.06%の洗剤水溶液を調製し、NaOHにてpHを10.5に調整した。10×10cmの木綿布5枚を上記洗剤水溶液に入れ、20°C、10分間、100rpmでターゴトメーターにて攪拌洗浄した。流水下で灌いだ後、遠心脱水機にかけ充分水分を除去した後、25°C、50%RHの室内で1時間以上乾燥させた。本洗浄処理を3回繰り返し行った後に、洗浄処理後の木綿布に対し、綿実油60%、コレステロール10%、オレイン酸10%、パルミチン酸10%及び固体パラフィン10%からなる混合物100%にカーボンブラックを0.02%添加してなるモデル皮脂汚れを10×10cmあたりに2g均一に塗布して皮脂汚れ汚染布を作成した。

ポリエステル繊維布についても、木綿布の場合と同様の手法にて、10×10cmの布5枚を洗浄処理し、乾燥後、皮脂汚れ汚染布を作成した。

(2) 洗浄条件、洗浄方法及び評価方法

表1に示す比較品1の洗浄剤組成物を4°D H硬水に溶解し、0.06%洗剤

水溶液となるように調製し、NaOHを用いてpHを10.5に調整した。上記各洗浄剤組成物で処理した木綿汚染布5枚、又はポリエステル汚染布5枚を洗剤水溶液に入れ、20℃、10分間、100rpmでターゴトメーターにて攪拌洗浄した。流水下で濯いだ後、アイロンプレス処理を行った。

次いで洗浄前の原布、繰り返し洗浄後に調製した汚染布、最終洗浄後の汚染布の460nmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所（株））にて測定し、次式から皮脂汚れ洗浄率（%）を算出し、5枚の汚染布についての平均値で示した。

洗浄率（%） = [（最終洗浄後の反射率 - 汚染布調製後の反射率）／（原布の反射率 - 汚染布調製後の反射率）] × 100

表 1

	本 動 明 品								比 較 品		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
化合物 1	0.5	5	10								
化合物 2		5									
化合物 3			5								
化合物 4				5							
化合物 5					5						
化合物 6						5					
化合物 7							5				
LAS	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
AE	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリアクリル酸Na	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
AM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
PEG	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
亜硫酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
炭酸カリウム	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
炭酸ナトリウム	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
珪酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ゼオライト	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
螢光成分	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
酵素成分	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
硫酸ナトリウム									バランス(合計で100%となる量)		
ポリエスチル布汚れ洗浄率 (%)	45.6	51.3	60.1	49.9	53.1	48.5	45.0	45.0	35.6	50.2	55.5
木綿布汚れ洗浄率 (%)	52.8	55.1	55.5	55.1	57.1	54.3	53.6	53.7	50.1	50.2	50.1

注)

・汚れ放出剤

化合物1：製造例1で得られた架橋体

化合物2：製造例2で得られた架橋体

化合物3：製造例3で得られた架橋体

化合物4：製造例4で得られた架橋体

化合物5：製造例5で得られた架橋体

化合物6：製造例6で得られた架橋体

化合物7：ローディア社製Repel-0-Tex SRP-4

・界面活性剤

L A S：長鎖アルキル(C_{12})ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩

A E：ポリオキシエチレン(6モル)アルキル(C_{12})エーテル

・ポリカルボン酸系高分子化合物

ポリアクリル酸Na：平均分子量10,000

A M：アクリル酸マレイン酸(モル比7/3)共重合体のナトリウム塩、平均分子量70,000

P E G：ポリエチレングリコール(平均分子量1000)

・その他の成分

ゼオライト：結晶性アルミノ珪酸塩、 $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 、平均粒子径2μm、イオン交換容量290CaCO₃mg/g

蛍光成分：Ciba. S. C. 社のTinopal CBS-XとTinopal AMS-GXを1:1で配合したもの

の

酵素成分：サビナーゼ 12.0 T typeW（ノボザイムズ社製）、KAC-500G（花王株式会社製）、ターマミル 60T（ノボザイムズ社製）を 2 : 1 : 1 で混合したもの

請求の範囲

1. 水酸基を2～3個有する化合物（以下（a）成分という）と、水酸基と反応する官能基を少なくとも2個有する化合物（以下（b）成分という）とを反応させて得られる架橋体と洗浄剤を含む洗浄剤組成物。

2. （a）成分が、式（I）



（式中、 R^1 は炭素数2～3のアルキレン基、 m は1～30の数を示す。）

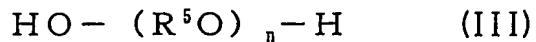
で表される化合物、式（II）



[式中、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に炭素数2～3のアルキレン基を示し、 X は水素原子又は式 $-\text{R}^4-\text{OH}$ （ R^4 は炭素数2～3のアルキレン基）で表される基を示す、 R^2 、 R^3 および R^4 は繰り返したオキシエチレン基および／またはオキシプロピレン基を含んでもよい]で表される化合物、グリセリン、重合度2～30のポリグリセリン又はソルビトールである請求項1記載の洗浄剤組成物。

3. （b）成分が、多価アルコールのポリグリシジルエーテルである請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

4. 多価アルコールが、式（III）



（式中、 R^5 は炭素数2～3のアルキレン基を示し、 n は1～30の数を示す。）

で表される化合物、グリセリン、重合度1～30のポリグリセリン又はソルビトールである請求項3記載の洗浄剤組成物。

5. (a) 成分がトリエタノールアミンであり、(b) 成分がエチレングリコール又はポリエチレングリコールのジグリシジルエーテルである請求項1記載の洗浄剤組成物。
6. 請求項1～5のいずれかに記載の架橋体の汚れ放出剤としての用途。
7. 請求項1～5のいずれかに記載した架橋体により衣類の汚れを放出する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N.

PCT/03/15729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C11D3/20, 3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C11D3/20, 3/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3523797 A (GEVAERT-AGFA N.V.), 11 August, 1970 (11.08.70), Table I, compound Nos. 10 to 11 & DE 1522400 A & FR 1496595 A & NL 6614230 A & BE 688062 A & GB 1162135 A	1-7
A	JP 9-31394 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Preparation example 2 (Family: none)	1-7
A	US 3746545 A (AGFA-GEVAERT N.V.), 17 July, 1973 (17.07.73), Compound Nos. I, XIII & FR 2096094 A & BE 768366 A & GB 1341556 A & CA 986642 A	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 March, 2004 (22.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application N.
PCT/JP03/15729

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-253197 A (Kyoeisha Kagaku Kabushiki Kaisha), 10 September, 2003 (10.09.03), Abstract; example 3 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-502735 A (BASF AG.), 27 February, 2001 (27.02.01), Full text (a reference cited in the specification) & US 6083898 A & WO 98/17764 A1 & DE 19643133 A1 & EP 934385 A	1-7
A	JP 11-58319 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.), 21 July, 1999 (21.07.99), Full text (a reference cited in the specification) & US 6071871 A & WO 97/04228 A1 & AU 28110973 A & CA 2252859 A & ZA 9703758 A & NO 985106 A & CZ 9803509 A & EP 917562 A1	1-7
A	JP 2002-536534 A1 (BASF AG.), 29 October, 2002 (29.10.02), Full text & WO 00/47704 A1 & EP 1151072 A & DE 19905393 A	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US03/15729

B x I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 1-4, 6-7
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

(See extra sheet)

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

B x II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/15729Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet(1)

What specific structures the wording "a compound having 2 to 32 hydroxyl groups (component (a))" and the wording "a compound having at least two hydroxyl-reactive functional groups (component (b))" in claim 1 include cannot be clearly grasped, so that what specific structures the wording "a crosslinked compound" obtained by reacting component (a) with component (b) includes is also unclear.

In this respect, the same applies to claims 2-4 and 6-7 referring to claim 1.

Among the above crosslinked compounds, only compounds obtained by using triethanolamine or glycerin as the component (a) and ethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, or sorbitol polyglycidyl ether as the component (b) are specifically disclosed in the description by means of specific preparative examples and test results permitting objective confirmation of effects as soil-releasing agent. Therefore, it is not considered that crosslinked compounds far different from these compounds in structure and properties also exhibit equivalent effects.

Thus, claims 1-4 and 6-7 are not clearly and concisely disclosed and not fully supported by the description, so that they do not satisfy the prescribed requirements provided for in PCT Article 6.

As to claims 1-4 and 6-7, partial search has been made on the basis of Examples.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C11D3/20, 3/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C17 C11D3/20, 3/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3523797 A (GEVAERT-AGFA N.V.), 1970.08.11, TABLE I, Compound No. 10-11, & DE 1522400 A, & FR 1496595 A, & NL 6614230 A, & BE 688062 A, & GB 1162135, A	1-7
A	JP 9-31394 A (三洋化成工業株式会社), 1997.02.04, 「製造例2」, (ファミリーなし)	1-7
A	US 3746545 A (AGFA-GEVAERT N.V.), 1973.07.17, Compound No. I, XIII, & FR 2096094 A,	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.03.04

国際調査報告の発送日

13.4.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 典之



4V 9360

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PA	& BE 768366 A, & GB 1341556 A, & CA 986642 A JP 2003-253197 A (共栄社化学株式会社), 2003.09.10, 要約, 実施例 3, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-502735 A (BASF AG), 2001.02.27, 文献全体, (本願明細書中で引用) & US 6083898 A, & WO 98/17764 A1, & DE 19643133 A1, & EP 934385 A	1-7
A	JP 11-58319 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 1999.07.21, 文献全体, (本願明細書中で引用) & US 6071871 A, & WO 97/04228 A1, & AU 28110973 A, & CA 2252859 A, & ZA 9703758 A, & NO 985106 A, & CZ 9803509 A, & EP 917562 A1	1-7
A	JP 2002-536534 A1 (BASF AG), 2002.10.29, 文献全体, & WO 00/47704 A1, & EP 1151072 A, & DE 19905393 A	1-7

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求の範囲 1-4, 6-7 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

(別紙参照)

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第I欄の続き

請求の範囲1に記載の「水酸基を2～32個有する化合物（(a)成分）」、及び「水酸基と反応する官能基を少なくとも2個有する化合物（(b)成分）」は、それぞれ具体的にどのような構造の化合物を包含するものであるのか明確に把握することができず、両成分を反応させて得られる「架橋体」も具体的にどのような構造の化合物までを包含しているのか不明確である。

この点については、請求の範囲1を引用する請求の範囲2～4、6～7も同様である。

また、上記「架橋体」のうち、本願明細書中において具体的な製造例、及び汚れ放出剤としての効果が客観的に確認できるような試験結果が記載されているのは、上記(a)成分として、トリエタノールアミン又はグリセリンを用い、同(b)成分として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル又はソルビトールポリグリシジルエーテルを用いて得られたものについてのみであり、これらの化合物とは構造及び性質が大きく異なる「架橋体」が同等の効果を奏すると認めることはできない。

したがって、請求の範囲1～4、6～7は、明確かつ簡潔に記載されておらず、明細書により十分な裏付けがされていないため、特許協力条約第6条に規定する所定の要件を満たしていない。

なお、請求の範囲1～4、6～7については、実施例に基づいて部分的な調査を行った。